



<p>(51) 国際特許分類6 H01B 1/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/05045</p> <p>(43) 国際公開日 1998年2月5日(05.02.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02144</p> <p>(22) 国際出願日 1997年6月23日(23.06.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/197156 1996年7月26日(26.07.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 五十嵐克彦(IGARASHI, Katsuhiko)[JP/JP] 大波多秀典(OHATA, Hidenori)[JP/JP] 倉橋孝秀(KURAHASHI, Takahide)[JP/JP] 鈴木和明(SUZUKI, Kazuaki)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石井陽一, 外(ISHII, Yoichi et al.) 〒113 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3F Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書</p>
<p>(54) Title: CONDUCTOR PASTE AND MULTILAYER CERAMIC PART USING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 導体ペーストおよびそれを用いた積層セラミック部品</p> <p>(57) Abstract High-quality conductor paste which uses an internal conductor containing mainly silver, suppresses the occurrence of voids and cracks resulting from voids even when the paste is baked simultaneously with a ceramic material by a conductor melting method, improves the productivity of multilayer ceramic parts, reduces the cost, and has excellent electric characteristics is prepared by dispersing a conductive material made mainly of silver and a metal oxide in a vehicle. The metal oxide is one or more kinds of metal oxides selected from among Ga oxide, La oxide, Pr oxide, Sm oxide, Eu oxide, Gd oxide, Dy oxide, Er oxide, Tm oxide, and Yb oxide. The baking of the conductor paste is performed at a temperature equal to or higher than the melting point of the conductive material and lower than the boiling point of the material.</p> <div data-bbox="971 1285 1518 1906"> <p>The diagram illustrates a multilayer ceramic part with internal conductors. It shows three stacked layers. The top layer is labeled 40. The middle layer is labeled 41 and contains internal conductors 43a, 43b, and 43c. The bottom layer is labeled 42 and contains internal conductors 44a, 44b, and 44c. The conductors are connected to the top and bottom surfaces of the middle layer. The top surface of the middle layer is labeled 45a, and the bottom surface is labeled 45b. The side surfaces of the middle layer are labeled 45c.</p> </div>		

(57) 要約

銀を主成分とする内部導体を用い、導体溶融法によりセラミック材料と同時焼成しても、ボイドの発生およびそれに起因するクラックの発生が抑制され、さらに生産性が向上し、コストも低減でき、電気特性に優れる高品質な導体ペーストを提供することを目的として、銀を主成分とする導電材料と金属酸化物とをビヒクル中に分散して導体ペーストを調製する。前記金属酸化物には、Ga酸化物、La酸化物、Pr酸化物、Sm酸化物、Eu酸化物、Gd酸化物、Dy酸化物、Er酸化物、Tm酸化物およびYb酸化物のいずれか一種以上を用いる。この導体ペーストの焼成は、導電材料の融点以上沸点未満で行う。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						

## 明 細 書

## 導体ペーストおよびそれを用いた積層セラミック部品

## 技術分野

本発明は、積層セラミック部品と、その内部導体の形成に用いられる導体ペーストとに関し、特にマイクロ波帯域やミリ波帯域で使用される無線通信機器等に搭載される、集積型非可逆回路素子と、その内部導体の形成に用いられる導体ペーストとに関する。

## 背景技術

近年、無線通信関係の飛躍的な進歩にともない、数百メガヘルツないし数ギガヘルツもしくはそれ以上の周波数帯で使用される電子部品の需要が高まってきている。また、携帯電話のような無線通信機器の小型化にともない、このような機器に搭載される高周波用電子部品にも小型化、低価格化等が要求されるため様々な集積技術を応用した積層セラミック部品が製造されている。

積層セラミック部品では、セラミック材料と導体材料とが同時焼成され、一種あるいは二種以上の機能が一つの部品に備えられる。このような積層セラミック部品は、セラミック材料と導体材料とを印刷法やシート法などによって積層することにより積層体を作製し、この積層体を所望の形状、寸法に切断した後に焼成するか、この積層体を焼成した後に所望の形状、寸法に切断し、その後、必要に応じて外部導体を形成することによって製造されている。したがってこれらの積層セラミック部品は、そのセラミック層間に内部導体を有する構造となっている。高周波、特にマイクロ波に適した内部導体としては、一般にA g、C u等が用いられているが、上記した製造方法では、十分な特性を得るためには内部導体の熔融を防止する必要があると考えられており、内部導体の融点以下の温度で焼成する必要があるとされていた。このため、高温で焼成されるセラミック材料には、A g、C uのような抵抗率は低いが高融点である導電材料を内部導体を使用する

ことが不可能であると考えられてた。

ところで、本出願人による特開平6-252618号公報においては、上述のような低融点の内部導体を、低温焼成用ではないセラミック中に形成する方法が提案されている。これは導体溶融法と呼ばれ、積層セラミック部品を、内部導体として用いる導電材料の融点以上沸点未満の温度で焼成し、焼成した導体材料を冷却過程に凝固させることによって内部導体を形成する方法である。この方法によれば、溶融した導電材料が凝固する際に形成される金属粒子間の粒界が、実質的に消滅しているとみなすことができるほど薄くなり、また、セラミック材料と内部導体との界面も凹凸が小さくなる傾向となるため、内部導体の高周波抵抗が減少し、高周波領域におけるQ値が増加する。さらに、内部導体に、Ag、Cu等の比較的融点の低い、低コストの導電材料を用いることができる。また、セラミックと内部導体とを同時焼成することが可能なため、生産性やコストの面で非常に有利である。

#### 発明の開示

しかしながら上記導体溶融法では、内部導体を溶融させた後の冷却過程において、凝固する際に内部導体にボイドが形成され、これによって内部導体の抵抗値が増加して積層セラミック部品のQ値が減少したり、ごくまれに内部導体自体がボイドのために断線してしまう場合がある。また、ボイドが形成された場合、ボイド中に存在するガスが冷却過程において凝固潜熱の影響によって膨張し、素体にクラックを生じさせてしまう。このため歩留まりが低下してしまう。したがって導体溶融法により積層セラミック部品を製造する際には、内部導体のボイドの発生を抑制することが必要となる。

本発明はこのような事情からなされたものであり、銀を主成分とする内部導体を用い、導体溶融法によりセラミック材料と同時焼成してもボイドの発生およびそれに起因するクラックの発生が抑制され、さらに生産性が向上し、コストも低減でき、電気特性に優れる高品質な導体ペーストと、これを用いた積層セラミック部品とを提供することを目的とする。

このような目的は、下記（１）～（６）のいずれかの構成により達成される。

（１） 銀を主成分とする導電材料と金属酸化物とをビヒクル中に分散した導体ペーストであって、前記金属酸化物がG a酸化物、L a酸化物、P r酸化物、S m酸化物、E u酸化物、G d酸化物、D y酸化物、E r酸化物、T m酸化物およびY b酸化物のいずれか一種以上である導体ペースト。

（２） 前記導電材料１００重量部に対する前記金属酸化物の含有量が０．１～２０重量部である（１）の導体ペースト。

（３） 導体熔融法に適用される（１）または（２）の導体ペースト。

（４） 内部導体層とセラミック層とを有する積層セラミック部品であって、前記内部導体層が、（１）～（３）のいずれかの導体ペーストを、前記導電材料の融点以上沸点未満の温度で焼成したものである積層セラミック部品。

（５） 前記セラミック層が鉄を含む材料からなる（４）の積層セラミック部品。

（６） 非可逆回路素子である（４）または（５）の積層セラミック部品。

#### 図面の簡単な説明

第１図は、３端子サーキュレータの磁気回転子の構成を概略的に示す一部破断斜視図である。第２図は、３端子サーキュレータの全体構成を示す分解斜視図である。第３図は、第２図の３端子サーキュレータの等価回路図である。第４図A、第４図Bおよび第４図Cは、第１図の磁気回転子の製造工程の一部を説明する図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の詳細を説明する。

本発明の導体ペーストは銀を主成分とする導電材料と所定の金属酸化物とをビヒクル中に分散したものである。

積層セラミック部品を製造する際には、この導体ペーストをセラミック材料層間に挟み、前記導電材料の融点以上沸点未満の温度で焼成することにより、内部導体層とセラミック層とを形成する。この焼成過程では、導体ペースト中の金属

酸化物がセラミック材料と反応し、反応による生成物が銀の界面エネルギーを低下させる。このため熔融した銀の濡れ性がよくなり、銀導体がセラミック素体内の内部導体層部分に均一に広がるためにボイドの発生を抑えることができる。また、ボイドが形成されないため、ボイド中のガスが膨張して素体にクラックを生じさせることがなくなる。さらに、前記金属酸化物は、そのほとんどが焼成によりセラミック素体と反応して素体内へ拡散するために実質的に導体内に存在しないことになる。このため、内部導体層は、純銀の導体抵抗、あるいは、ほとんどそれに近い導体抵抗をもつことになる。

導電材料は銀を主成分とするものであり、銀単体のほか、銀に、銅、金、パラジウム、白金等の銀に固溶する金属を混合したものでもよい。いずれの金属を加える場合も導電材料中の銀の含有量は70モル%以上とする。その理由は、混合物量が30モル%を越えると、合金の抵抗率が銀の抵抗率に比べて増加するからである。さらに望ましくは、製造コストの増加を抑えるため、混合量は5モル%以下（銀の含有量が95モル%以上）とすることが好ましい。

金属酸化物としてはGa酸化物( $Ga_2O_3$ )、La酸化物( $La_2O_3$ )、Pr酸化物( $Pr_6O_{11}$ )、Sm酸化物( $Sm_2O_3$ )、Eu酸化物( $Eu_2O_3$ )、Gd酸化物( $Gd_2O_3$ )、Dy酸化物( $Dy_2O_3$ )、Er酸化物( $Er_2O_3$ )、Tm酸化物( $Tm_2O_3$ )およびYb酸化物( $Yb_2O_3$ )のいずれか一種以上が選択される。その理由は、これら金属酸化物はセラミック素体と反応し素体中に拡散するからである。このとき、金属酸化物の導電材料100重量部に対する含有量が0.1重量部未満であると界面に十分な反応相が生成されず、銀の濡れ性が悪くなる。また20重量部を越えると金属酸化物が拡散しきれなくなり、内部導体に金属酸化物が残留し、導体抵抗が大きくなる。このため、金属酸化物の含有量は導電材料100重量部に対して0.1～20重量部であることが好ましい。導電材料の粒径は特に限定されないが、導体をスクリーン印刷法で形成する場合は、平均粒径を0.1～20 $\mu m$ とすることが好ましい。また、金属酸化物の平均粒径も、同様な理由で0.1～20 $\mu m$ とすることが好ましい。

前記導電材料および金属酸化物をビヒクルに分散し、混練することにより本発

明の導体ペーストが得られる。ビヒクルとしてはエチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル系樹脂等のバインダー、テルピネオール、ブチルカルビトール、ヘキシルカルビトール等の有機溶剤、その他分散剤や活性剤等が必要に応じて適宜添加される。なお、この導体ペーストのビヒクル含有率は、5～70重量%とすることが好ましい。また、導体ペーストの粘度は、300～30000cps（センチポイズ）程度に調整しておくのがよい。

本発明の導体ペーストとセラミック材料とを公知の印刷法またはシート法等の方法により積層してグリーン積層体を形成し、これを導電材料の融点以上沸点未満の温度で焼成することにより、各種積層セラミック部品が得られる。例えば、チップコンデンサ、チップインダクタ、サーキュレータ、アイソレータ、LCフィルター、半導体コンデンサ、ガラスセラミック多層基板等が製造される。本発明の導体ペーストは種々の用途に応じたセラミック材料と組み合わせて使用できるが、焼成の際に、前記金属酸化物はFeを含有するセラミック材料と特によく反応する。このため、本発明の導体ペーストは、ガーネット型フェライトやNi-Cu-Znフェライト等の各種フェライト材料との組み合わせにおいて特に有効であり、非可逆回路素子（サーキュレータ、アイソレータ等）やチップインダクタ等の内部導体に最適である。

本発明が好ましく適用される非可逆回路素子のうち、具体的にサーキュレータを挙げて説明する。本発明が適用される好ましいサーキュレータは、US 08/219,917 (USP 5,450,045) に例示されているものである。このサーキュレータは、磁気回転子を有する。磁気回転子は、内部導体を有し、この内部導体と密接状態でこの内部導体を取り囲むように一体的に焼成された絶縁性の磁性体を有し、さらに、内部導体の一端に電氣的に接続された複数の端子電極と、印加される高周波に共振させるために端子電極にそれぞれ結合された複数のキャパシタと、磁気回転子に直流磁界を印加するための励磁用永久磁石とを有する。この構成のサーキュレータでは、磁性体内に不連続部が存在しないため磁気回転子内において高周波磁束が連続する閉ループとなるので、反磁界が発生しない。このため、小型化、広帯域化、低損失化を図ることができ、低価格化も可能である。

第1図は、上記サーキュレータの一例である3端子サーキュレータの磁気回転子の構成を概略的に示す一部破断斜視図であり、第2図はこのサーキュレータ全体の構成を示す分解斜視図、第3図はこのサーキュレータの等価回路図、第4図はこのサーキュレータの磁気回転子の製造工程の一部を説明する図である。

図示されるように、このサーキュレータは3端子型であるため、磁気回転子20は平面形状が正六角形となるように形成されている。しかし、均等な回転磁界が発生できる構造であれば、平面形状は必ずしも正六角形でなくてもよく、正六角形以外の六角形や、その他の多角形であってもよい。磁気回転子の平面形状をこのように多角形とすることにより、その側面に共振用キャパシタ等の回路素子を外付けにした場合に、空いているスペースを有効に利用することができ、全体の寸法を小型に保つことが可能となる。

第1図において、10は一体的に焼成された磁性体層を示しており、この磁性体層10に取り囲まれて所定パターンの内部導体（中心導体）11が形成されている。内部導体11は、この構成例では2層に積層された構成となっており、2本1組で3つの放射方向（六角形の少なくとも1つの辺に垂直な放射方向）にそれぞれ伸長するストリップ状のコイルパターンが各層に設けられている。両層上の同一方向に伸長するストリップ状のコイルパターンは、ヴィアホール導体を介して互いに電氣的に接続されている。これは、磁性体層を絶縁物としても利用しているものである。各コイルパターンの一端は、磁性体層10の1つおきの側面に設けられている端子電極12に電氣的に接続されている。磁性体層10の上面および下面ならびに磁性体層10の端子電極12の設けられていない各側面には、接地導体（グラウンド電極）13が設けられている。各コイルパターンの他端は、各側面の接地導体13に電氣的に接続されている。

サーキュレータ全体としては、第2図に示すように、磁気回転子20の3つの端子電極（12）に、共振用キャパシタ21a、21b、21cが電氣的に接続されている。これらのキャパシタとしては、高周波キャパシタ、例えば本出願人が既に提案し公開されている特開平5-251262号公報に記載されているような自己共振周波数の高い貫通型の高周波キャパシタなどを使用することが好ま



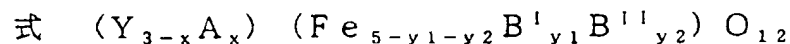
しい。この高周波キャパシタは、接地導体、誘電体、内部導体、誘電体の順序で重ねてなる1単位が多層体を少なくとも1単位重ねた上に、さらに接地導体、誘電体をこの順序で重ねた多層トリプレート・ストリップ線路構造からなっている。このような貫通型の動作周波数範囲の広いキャパシタを用いることにより、Q値の低下を防止することができる。なお、端子電極とキャパシタとの接続態様は、第3図の等価回路図に示す通りである。

磁気回転子20の上下には、この磁気回転子20に直流磁界14（第1図参照）を印加するための励磁用永久磁石22および23（第2図参照）がそれぞれ取り付けられている。

次に、このような構成のサーキュレータの製造工程について説明する。

第4図Aに示すように、同一の絶縁性磁性体材料による上部シート40、中間シート41および下部シート42を用意する。通常、上部シート40および下部シート42の厚さは0.5～2mm程度であり、厚さ100～200μm程度（好ましくは160μm）のシートを複数枚積層して用いる。中間シート41の厚さは30～200μm程度であり、好ましくは約160μmである。

磁性体材料には、通常、高周波用ガーネット型フェライトを用いる。高周波用ガーネット型フェライトとしては、YIG（イットリウム鉄ガーネット）系のもの、具体的には $Y_3Fe_5O_{12}$ を基本組成とし、これに各種元素を添加した置換型ガーネットフェライトが好ましい。置換型ガーネットフェライトの組成を



で表わしたとき、Yを置換する元素Aとしては、CaおよびGdの少なくとも1種、さらに、特性改善のための微量添加剤としてHo、DyおよびCeの少なくとも1種が好ましい。また、Feを置換する元素 $B^{I'}$ としては、V、Al、GeおよびGaの少なくとも1種、 $B^{II'}$ としては、Sn、ZrおよびInの少なくとも1種、さらに、特性改善のための微量添加剤としてMn、CoおよびSiの少なくとも1種が好ましい。そして、置換量は、好ましくは

$$0 \leq x \leq 1.5,$$

$$0 \leq y_1 \leq 1.5,$$

$$0 \leq y_2 \leq 0.5$$

である。なお、上記した特性改善のための微量添加剤の上記式における原子比は、通常、0.2以下である。また、(置換元素を含むY):(置換元素を含むFe):Oは、化学量論組成比である3:5:12から偏倚していてもよい。

磁性体材料のシートは、磁性体材料とビヒクルとを含む磁性体ペーストを用いて形成する。

中間シート41の所定位置には、このシートを貫通するヴィアホール43a、43bおよび43cが形成される。各ヴィアホール位置には、その直径よりやや大きいヴィアホール導体が印刷または転写によって形成される。ヴィアホール導体としては、内部導体に用いる導電材料と同じものを用いてもよいが、それによりも融点の高い材料を用いてもよい。

中間シート41および下部シート42の上面には、各組が同一放射方向(六角形の少なくとも1つの辺に垂直な放射方向)にヴィアホール部分を避けて伸長する2本のストリップ状パターンからなる3組のコイルパターンによる上部内部導体44a、44bおよび44cならびに下部内部導体45a、45bおよび45cが、内部導体ペーストの印刷または転写によってそれぞれ形成される。このように形成した上部シート40、中間シート41および下部シート42を順次重ね合わせた後、加温加圧工程でスタックする。これにより、中間シート41の表裏両面に3回対称のコイルパターンが配置されることになり、その対称性から、3端子サーキュレータの端子間の伝播特性が互いに一致させられる。

このようにして第4図Bに示すようにスタックされた上部シート40、中間シート41および下部シート42を、前記導電材料の融点以上沸点未満の温度で焼成する。焼成は1回であってもよいし、複数回行ってもよい。複数回の場合は少なくとも1回は融点以上の焼成とする。この焼成によって、上部シート40、中間シート41および下部シート42を構成する磁性体が連続状態となり一体となる。

なお、第4図Aおよび第4図Bでは、上部シート40、中間シート41および下部シート42を既に正六角形状のものとして説明しているが、本発明では導電

材料の融点以上の温度で焼成するため、熔融によって導電材料が流出しないように、焼成後に切断する。

以上の焼成工程によって、上部内部導体 4 4 a、4 4 b、4 4 c の一端と下部内部導体 4 5 a、4 5 b、4 5 c の一端とがビアホール 4 3 a、4 3 b、4 3 c 内のビアホール導体を介して電氣的にそれぞれ接続されることになる。

焼成および切断の後、各磁気回転子は、バレル研磨されて側面に現れる内部導体が露出させられ、かつ焼結体のコーナーの面取りが行われる。その後、第 4 図 C に示すように、磁気回転子の 1 つおきの側面に端子電極 4 6 を、その上面および下面ならびに磁気回転子の端子電極 4 6 を設けない各側面に接地導体 4 7 を焼き付けて形成する。これにより、上部内部導体 4 4 a、4 4 b、4 4 c の磁気回転子側面に露出している他端が各端子電極 (4 6) に電氣的に接続されることとなり、下部内部導体 4 5 a、4 5 b、4 5 c の磁気回転子側面に露出している他端が各側面の接地導体 (4 7) に電氣的に接続されることとなる。そして、この磁気回転子の各端子電極 (4 6) に、第 2 図に示すように共振用キャパシタ 2 1 a、2 1 b、2 1 c を組み付けて、リフロー法等によりはんだ付けする。その後、直流磁界を印加するための励磁用永久磁石と磁気ヨークを兼用する金属ハウジングとを組み付けて、サーキュレータが完成する。

上記構成例は、3 端子型のサーキュレータに関するものであるが、本発明はそれ以上の数の端子を有するサーキュレータについても適用可能である。さらに、上述した集中定数型サーキュレータ以外にも、磁気回転子と容量回路とが一体化され端子回路に動作周波数範囲を広げるためのインピーダンス変換器が組み込まれているような分布定数型サーキュレータにも適用可能である。また、このようなサーキュレータを発展させることにより、アイソレータ等の非可逆回路素子も容易に作製できる。

## 実施例

以下、本発明の具体的実施例について説明する。

(実施例 1)

$Y_2O_3$ および $Fe_2O_3$ を主原料とし、これらを混合し、 $1300^{\circ}C$ 、4時間仮焼きを行い磁性体材料を作製した。得られた仮焼粉を粉碎し、この粉碎粉を有機バインダーおよび有機溶剤とともに混合しスラリー化した。得られたスラリーをドクターブレード法によりグリーンシートに形成した。

次に、Ag（平均粒径 $5\mu m$ ）、金属酸化物（平均粒径 $0.2\mu m$ ）およびビヒクルを三本ロールで混練して導体ペーストを作製した。ビヒクルはアクリル系およびエチルセルロース系樹脂からなるバインダーと、ブチルカルビトールおよびヘキシルカルビトールからなる有機溶剤とを混合したものをを用いた。粘度は $2000\text{cps}$ に調整した。金属酸化物の種類および導電材料100重量部に対する含有量を表1に示す。なお、ビヒクルは導体ペースト中の含有量が10重量%となるように加えた。

グリーンシート上に前記導体ペーストをスクリーン印刷法により印刷し、乾燥した。これを所定のパターンとなるように積層し、厚さ方向に圧着して成形体を得た。次に得られた成形体を $1480^{\circ}C$ で1時間焼成し、所定の形状に切断して非可逆回路素子を得た。

各材料について50個ずつ試料を作製し、クラック発生率を求めた。また、各材料につき1個を任意に取り出し導体抵抗率を測定した。なお、この場合、抵抗は導体の抵抗と磁性体の損失による抵抗の増加分との合計で現れるが、この磁性体の飽和磁化は1200ガウスであり、これ以上に外部磁界を印加することで磁性体の損失が無視できるようになり、実質的に導体の抵抗を得ることができる。印加磁界を5000ガウスとし、ネットワークアナライザー（ヒューレットパッカード社製）を用いて導体抵抗率を求めた。結果を表1に示す。

表 1

No.	金属酸化物	含有量 (重量部)	導体抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	クラック発生率 (%)
1*	なし	—	—	100
2	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0.05	$1.6 \times 10^{-6}$	20
3	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0.2	$1.6 \times 10^{-6}$	0
4	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0.4	$1.6 \times 10^{-6}$	0
5	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0.5	$1.6 \times 10^{-6}$	0
6	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	1.6	$1.6 \times 10^{-6}$	0
7	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	9.0	$1.7 \times 10^{-6}$	0
8	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	15.0	$2.0 \times 10^{-6}$	0
9	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	19.0	$2.5 \times 10^{-6}$	0
10	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	25.0	$5.0 \times 10^{-6}$	0
11	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0.2	$1.6 \times 10^{-6}$	0
12	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0.4	$1.6 \times 10^{-6}$	0
13	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	1.6	$1.8 \times 10^{-6}$	0
14	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	5.0	$2.0 \times 10^{-6}$	0
15	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	9.0	$2.2 \times 10^{-6}$	0
16	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	15.0	$2.9 \times 10^{-6}$	0
17	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	19.0	$3.3 \times 10^{-6}$	0
18	$\text{La}_2\text{O}_3$	0.2	$1.6 \times 10^{-6}$	0
19	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	0.2	$1.7 \times 10^{-6}$	0
20	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0.2	$1.9 \times 10^{-6}$	0
21	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.2	$2.1 \times 10^{-6}$	0
22	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.2	$2.0 \times 10^{-6}$	0
23	$\text{Er}_2\text{O}_3$	0.2	$2.0 \times 10^{-6}$	0
24	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	0.2	$1.9 \times 10^{-6}$	0
25	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0.2	$2.0 \times 10^{-6}$	0
26*	$\text{SeO}_2$	0.2	—	100
27*	$\text{Rb}_2\text{O}$	0.2	—	100
28*	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0.2	—	100
29*	$\text{Cs}_2\text{O}$	0.2	—	100
30*	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0.2	—	100
31*	$\text{HfO}_2$	0.2	—	100
32*	$\text{SiO}_2$	0.2	—	100
33*	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.2	—	100

\* : 比較例

なお、表 1 において比較例である No. 1、26～33 は全ての試料にクラックが入ってしまったため、導体抵抗率が測定できなかった。また金属酸化物の含

有量が、好ましい範囲よりも少ない試料（No. 2）はボイドが多く形成されたためにクラック発生率が高くなってしまい、好ましい範囲よりも多い試料（No. 10）は導体抵抗率が高くなってしまった。

（実施例2）

Ni-Cu-Znフェライトグリーンシートをセラミック層とし、表1のNo. 5の導体ペーストをインダクタの内部導体層パターンに形成し、積層、熱圧着して積層体を得た。これを1100℃で1時間焼成し、所定の形状に切断してチップインダクタを得た。

試料数を50個としたときのクラック発生率は0%であった。

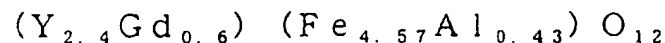
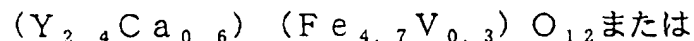
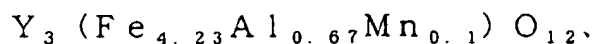
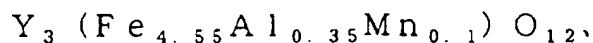
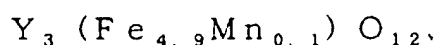
（実施例3）

BaTiO<sub>3</sub>系誘電体グリーンシートをセラミック層とし、表1のNo. 5の導体ペーストをコンデンサの内部導体層パターンに形成し、積層、熱圧着して積層体を得た。これを1380℃で3時間焼成し、所定の形状に切断してチップコンデンサを得た。

試料数を50個としたときのクラック発生率は0%であった。

（実施例3）

磁性体の組成を



としたほかは実施例1と同様にして、非可逆回路素子を作製した。これらの素子について実施例1と同様な測定を行った。この結果、使用した導体ペーストに応じて、実施例1と同様な結果が得られた。

上記実施例より、本発明の効果が明らかである。

#### 産業上の利用可能性

本発明の導体ペーストは、導体溶融法によりセラミック材料と同時焼成して積層セラミック部品を製造する際、ボイドが発生せずセラミック素体にクラックを生じることがない。また導体抵抗率も低い。この導体ペーストを用いることにより、歩留まりが良く、非常に高品質な積層セラミック部品を製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 銀を主成分とする導電材料と金属酸化物とをビヒクル中に分散した導体ペーストであって、前記金属酸化物がG a酸化物、L a酸化物、P r酸化物、S m酸化物、E u酸化物、G d酸化物、D y酸化物、E r酸化物、T m酸化物およびY b酸化物のいずれか一種以上である導体ペースト。
2. 前記導電材料100重量部に対する前記金属酸化物の含有量が0.1～20重量部である請求の範囲第1項の導体ペースト。
3. 導体溶融法に適用される請求の範囲第1項または第2項の導体ペースト。
4. 内部導体層とセラミック層とを有する積層セラミック部品であって、前記内部導体層が、請求の範囲第1項～第3項のいずれかの導体ペーストを、前記導電材料の融点以上沸点未満の温度で焼成したものである積層セラミック部品。
5. 前記セラミック層が鉄を含む材料からなる請求の範囲第4項の積層セラミック部品。
6. 非可逆回路素子である請求の範囲第4項または第5項の積層セラミック部品。



## 補正書の請求の範囲

[1997年11月25日(25.11.97)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び3は補正された；新しい請求の範囲6が加えられた；出願当初の請求の範囲6は補正され、請求の範囲7に番号が付け替えられた；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後) 銀を主成分とする導電材料と金属酸化物とをビヒクル中に分散した導体ペーストであって、

前記金属酸化物がG a酸化物、L a酸化物、P r酸化物、S m酸化物、E u酸化物、G d酸化物、D y酸化物、E r酸化物、T m酸化物およびY b酸化物のいずれか一種以上であり、導体溶融法に適用される導体ペースト。

2. 前記導電材料100重量部に対する前記金属酸化物の含有量が0.1～20重量部である請求の範囲第1項の導体ペースト。

3. (補正後) ガラス成分が含まれない請求の範囲第1項または第2項の導体ペースト。

4. 内部導体層とセラミック層とを有する積層セラミック部品であって、前記内部導体層が、請求の範囲第1項～第3項のいずれかの導体ペーストを、前記導電材料の融点以上沸点未満の温度で焼成したものである積層セラミック部品。

5. 前記セラミック層が鉄を含む材料からなる請求の範囲第4項の積層セラミック部品。

6. (追加) 前記材料がイットリウム鉄ガーネット系である請求の範囲第5項の積層セラミック部品。

7. (補正後) 非可逆回路素子である請求の範囲第4項～第6項のいずれかの積層セラミック部品。

## 条約 19 条に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、導体溶融法に用いるものであることを明確にした。

引用例には、請求の範囲第 1 項のペーストを導体溶融法に用いるものはない。

本発明は、導体溶融法に用いて、ボイドやセラミックのクラックが生じず、  
導体の抵抗率も低いという効果をえたものである。

請求の範囲第 3 項は、ガラス成分が含まれないことを明確にした。

請求の範囲第 6 項は、セラミックがイットリウム鉄ガーネット系であることを明確にした。

1/2

FIG. 1

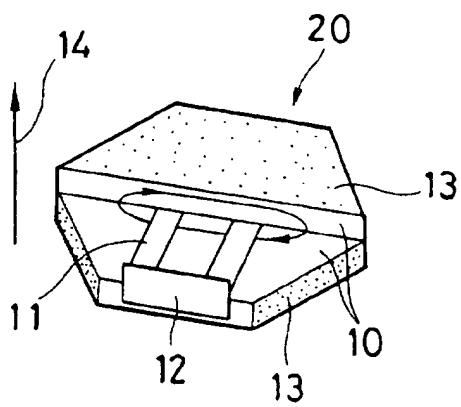
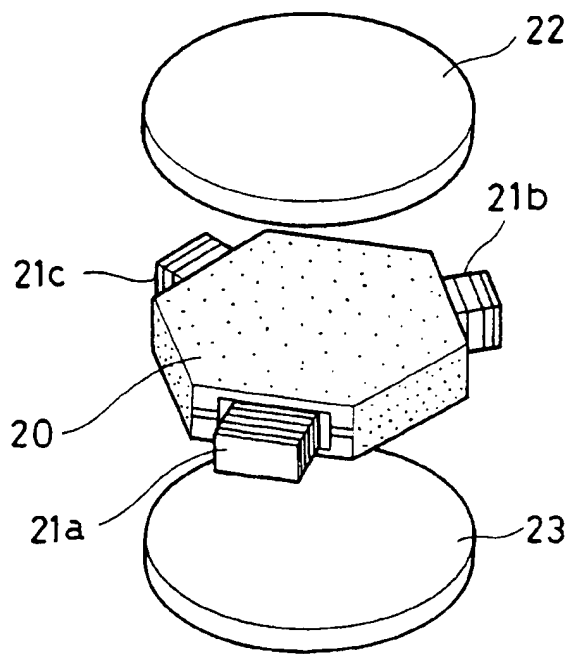


FIG. 2



2/2

FIG. 3

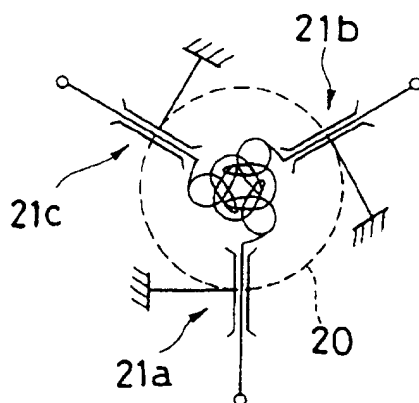


FIG. 4A

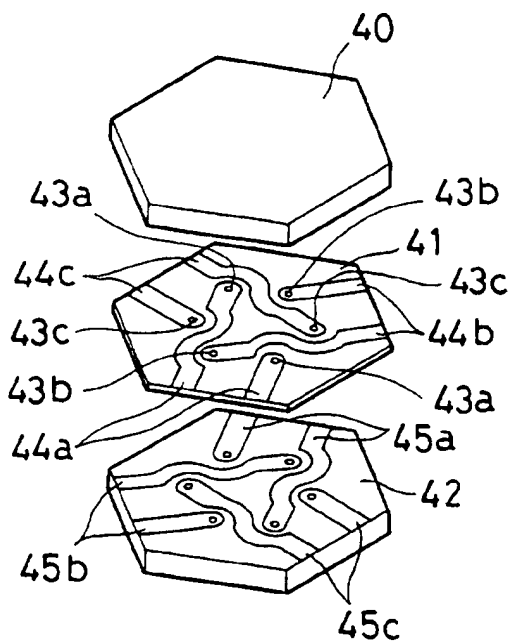


FIG. 4B

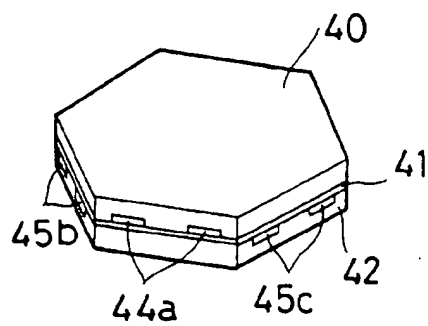
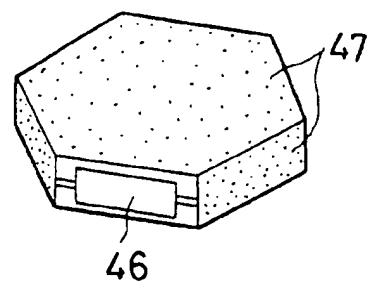


FIG. 4C



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02144

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1<sup>6</sup> H01B1/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1<sup>6</sup> H01B1/16, H01P1/383

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 05-089718, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), April 9, 1993 (09. 04. 93), Claim; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1 - 2
X	JP, 05-275212, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), October 22, 1993 (22. 10. 93), Claim; Par. No. 10 (Family: none)	1 - 2
X Y	JP, 04-324610, A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), November 13, 1992 (13. 11. 92), Claim; Par. No. 1 (Family: none)	1 - 2 3 - 6
Y	JP, 06-252618, A (TDK Corp.), September 9, 1994 (09. 09. 94), Claim 5; Par. Nos. 5, 39 (Family: none)	3 - 4
Y	JP, 07-273507, A (TDK Corp.), October 20, 1995 (20. 10. 95), Claim; Par. Nos. 18, 25, 26 (Family: none)	5 - 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 16, 1997 (16. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

September 30, 1997 (30. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.